

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-343642

(43)Date of publication of application : 24.12.1993

(51)Int.Cl.

H01L 27/108
H01L 21/268
H01L 21/324
H01L 27/04
H01L 27/105
H01L 29/788
H01L 29/792

(21)Application number : 04-149524

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 09.06.1992

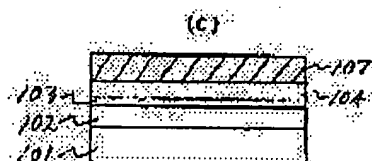
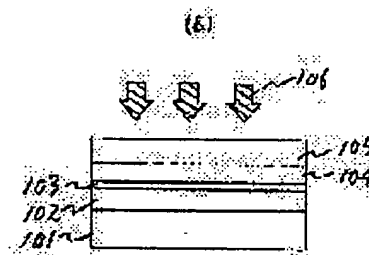
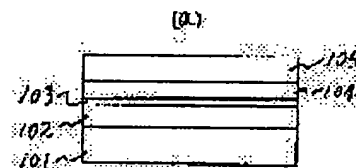
(72)Inventor : SHIMADA KATSUTO

(54) MANUFACTURE OF DIELECTRIC SUBSTANCE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve ferroelectric or paraelectric characteristics like residual polarization or permittivity, and obtain a large capacity DRAM or nonvolatile storage device excellent in reliability, by improving the orientation of a specified crystal face of dielectric crystal, reducing grain diameter, and making a film dense.

CONSTITUTION: The title method contains a process wherein an amorphous dielectric substance film 105 is formed on a silicon substrate 101, and a process wherein the amorphous dielectric substance film is irradiated with ultraviolet rays like excimer laser, and the amorphous dielectric substance film is crystallized 107 by absorbing energy of the ultraviolet rays.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3206105

[Date of registration] 06.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

d
18
27

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

特開平 5 - 3 4 3 6 4 2

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 12 月 24 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01L 27/108				
21/268		Z 8617-4M		
21/324		Z 8617-4M		
27/04		C 8427-4M		
27/105				

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 4 - 1 4 9 5 2 4

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 6 月 9 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 3 6 9

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 島田 勝人

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号セイコー

エプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外 1 名)

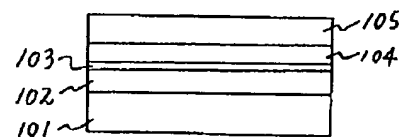
(54) 【発明の名称】 誘電体素子の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

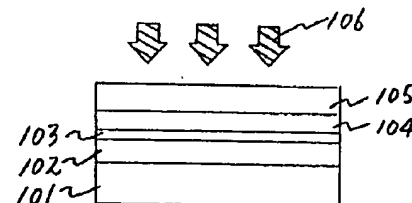
【目的】 誘電体結晶の特定結晶面の配向度を高めたり、粒径を小さくしたり、膜を緻密にすることにより、残留分極や誘電率等の強誘電体あるいは常誘電体特性を向上し、信頼性に優れた大容量の DRAM や不揮発性メモリを提供する。

【構成】 シリコン基板 101 上に、非晶質の誘電体膜 105 を形成する工程と、前記非晶質の誘電体膜 105 にエキシマレーザ等の紫外線 106 を照射して、その紫外線のエネルギーを吸収して非晶質の誘電体膜を結晶化 107 する工程を含む。

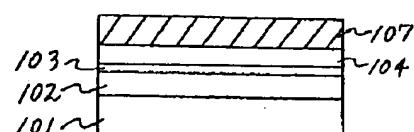
(a)



(b)



(c)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に、直接あるいは他の層を介して、非晶質の誘電体膜を形成する工程と、前記非晶質の誘電体膜に紫外線を照射して前記誘電体膜を結晶化する工程を含むことを特徴とする誘電体素子の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の紫外線がエキシマレーザであることを特徴とする誘電体素子の製造方法。

【請求項3】 請求項1及び2記載の結晶質の誘電体膜の結晶構造が、ペロブスカイト構造であることを特徴とする誘電体素子の製造方法。

【請求項4】 請求項1及び2及び3記載の半導体基板に、能動素子が形成されていることを特徴とする誘電体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主にダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ（DRAM）あるいは、不揮発性メモリに用いられる強誘電体キャパシタの製造方法に関し、特に、誘電体キャパシタの結晶化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、例えばアプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）1991年、第58巻、11号、1161項～1163項に記載されていたように、大容量のダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ（DRAM）や強誘電体を用いた不揮発性メモリに使われる強誘電体キャパシタには、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）が用いられており、その結晶化アニールとして、ランプを用いた高速熱処理を行っていた。

【0003】ランプ加熱条件は、例えば、650℃、10秒、100℃/secであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のランプ加熱を使ったときの残留分極密度は、 $10\mu\text{m}/\text{cm}^2$ であり、この強誘電体キャパシタを大容量の不揮発性メモリとして用いた場合、残留分極の保持特性や繰り返し分極反転による膜疲労を考慮に入れると、十分な値とは言えなかった。

【0005】保持特性及び繰り返し分極反転による膜疲労を以下に簡単に説明する。

【0006】強誘電体を用いた不揮発性メモリ装置の情報の書き込みは、強誘電体膜の分極の向きにより行なう。

【0007】すなわち強誘電体膜は、上下の2つの電極によって挟まれたキャパシタ構造を有し、例えば上部電極が下部電極に対してプラスの電位となるように強誘電体膜の抗電界以上のバイアスをかけたとき、分極の向きは下向きであり、上記方向と逆向きにバイアスをかけた

とき上向きとなる。

【0008】この分極の向きが情報の0、1と対応している。

【0009】従って、残留分極密度の値が $0\mu\text{m}/\text{cm}^2$ になれば情報の0、1が判別できなくなりメモリ破壊が発生する。

【0010】メモリ保持特性とは、分極の向きを例えば下向きに保持しておき、読み出した時に保持した情報を読み出せるかどうかである。

【0011】一般的に、温度や時間とともに、残留分極の値は、減衰するので、保持した情報が消えてしまう。

【0012】一方、情報を書き換える時には、キャパシタにかかるバイアスの方向を変えるが、これを繰り返しても、残留分極の値が減衰することが知られており、これを繰り返し分極反転による膜疲労と呼ぶ。

【0013】そこで、本発明は、従来のこのような課題を解決しようとするもので、その目的とするところは、強誘電体キャパシタを大容量の不揮発性メモリとして用いた場合に於いても、残留分極の保持特性や繰り返し分極反転による膜疲労を考慮にいれても、実用上問題の無いほど残留分極密度を向上する誘電体素子の製造方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の誘電体素子の製造方法は、

（1） 半導体基板上に、直接あるいは他の層を介して、非晶質の誘電体膜を形成する工程と、前記非晶質の誘電体膜に紫外線を照射して前記非晶質の誘電体膜を結晶化する工程を含むことを特徴とする。

【0015】（2） 上記（1）の紫外線がエキシマレーザであることを特徴とする。

【0016】（3） 上記（1）及び（2）の結晶質の誘電体膜の結晶構造が、ペロブスカイト構造であることを特徴とする。

【0017】（4） 上記（1）及び（2）及び（3）の半導体基板に、能動素子が形成されていることを特徴とする。

【0018】

【実施例】本発明の誘電体素子の製造方法の第1実施例を図1（a）～（c）の製造工程断面図に基づいて説明する。

【0019】図1（a）に示すよう、シリコン基板101上に層間絶縁膜として、二酸化珪素膜（ SiO_2 ）102を形成した後、密着層のチタン（Ti）膜103を介して下部電極のPt104を形成し、その上にPb、Zr、Ti、Oを主成分とする非晶質の誘電体膜105を、例えばPbOを10%過剰に含む $\text{Pb}_{1-x}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ をターゲットに用いた高周波マグネトロンスパッタ法により形成する。

【0020】この非晶質の誘電体膜は、後述の結晶化ア

ニールにより強誘電体特性を示す多結晶のチタン酸ジルコン酸鉛 $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 、略してPZTになる基である。

【0021】 SiO_2 102は、テトラ・エチル・オルト・シリケート(TEOS)のプラズマ化学気相成長法で形成し、その膜厚を5000Åとした。

【0022】Ti膜103及びPt104は、直流スパッタ法により成膜し、その膜厚はそれぞれ200Å、5000Åとした。

【0023】非晶質の誘電体膜105の膜厚を5000Åとした。

【0024】次に図1(b)に示すように、例えば誘電体膜105にXeClエキシマレーザ106をシリコン基板に対して垂直に照射する。

【0025】XeClエキシマレーザは、紫外光であり、その波長は、308nmであるので、誘電体膜105の吸収帯にあたり、誘電体膜105は、エキシマレーザを吸収し、急速に加熱し、その温度により、みずから結晶化する。

【0026】エキシマレーザ照射条件は、酸素雰囲気中で、500mJ、20Hzの10Wとし、0.5秒間照射した。

【0027】その結果、図1(c)に示すようにペロブスカイト結晶構造を有する多結晶PZT107が形成される。

【0028】このときの多結晶PZT107の結晶配向度は、強い(111)配向を示し、PZTの粒径は200Å程度となり、非常に緻密な膜が得られた。

【0029】残留分極密度は、 $20\mu C/cm^2$ であった。

【0030】本発明の誘電体素子の製造方法の第2実施例を図2の製造工程断面図に基づいて説明する。

【0031】第1の実施例と異なるところは、非晶質の誘電体膜105の上にキャップ層として二酸化珪素膜(SiO_2)108が形成されている点である。

【0032】 SiO_2 108の膜厚は、500Åとし、紫外線の一部は、 SiO_2 108で吸収されるが、一部は透過する。

【0033】このように、非晶質の誘電体膜105上にキャップ層を設けることで、誘電体膜105からの酸素の蒸発を防ぐことができるため、酸素雰囲気にする必要はないし、真空中で結晶化を行なうこともできる。

【0034】上記2つの実施例では、紫外線源としてXeClエキシマレーザを用いて説明したが、ArCl、ArF、KrCl、KrF、XeBr、XeCl、XeF等のエキシマレーザを用いても誘電体膜の吸収帯にあたるため勿論良い。

【0035】更に、水素放電管、低圧及び高圧の水銀ランプ、Xeランプ等の紫外線を用いてもよい。

【0036】また、非晶質の誘電体膜を形成方法として、高周波マグネトロンスパッタを用いて説明したが、ゾルゲル法を用いても勿論良い。

【0037】また、エキシマレーザ106のシリコン基板101への打ち込み角を垂直として説明したが、0度より大きく、90度より小さい角度であれば何度の入射角で打ち込んでもよい。

【0038】また、強誘電体膜としてPZTを用いて説明したが、 $PbTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $Pb(MnNb)O_3$ 、その他のペロブスカイト結晶構造を有する酸化物強誘電体でもよいし、それらにランタン(La)、カルシウム(Ca)、ナイオブウム(Nb)、ネオジウム(Nd)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)、タンタル(Ta)等の不純物がドーピングされていてもよい。

【0039】また、上記実施例では、シリコン基板上にキャパシタを形成したが、シリコン基板にトランジスタ等の能動素子が形成されていてもよい。

【0040】その場合は、紫外線の侵入長を非晶質の誘電体膜程度に抑えることで、下地の能動素子への悪影響もなくすることができる。

【0041】

【発明の効果】本発明の誘電体素子の製造方法は、以上説明したように誘電体が吸収可能な紫外線を非晶質の誘電体に照射し、結晶化を行なうことにより、非常に急速に結晶化ができ、特定結晶面の配向度を高めたり、粒径を小さくし、膜を緻密にすることができるので、強誘電体の残留分極を大きくしたり、各結晶粒の特性を均一にすることができ、抗電界や飽和電界を小さくすることができ、常誘電体の場合に於いても、誘電率を大きくすることができるといった効果を有し、更にトランジスタ等の能動素子の形成された半導体基板に集積する場合には、その能動素子に悪影響を与えずに誘電体素子を集積化することができ、更に従来に比較して高速に結晶化ができるので短時間で製造できるといった効果を有する。

【図面の簡単な説明】

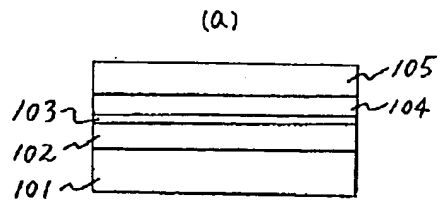
【図1】 本発明の誘電体素子の製造方法の第1実施例を説明する製造工程断面図である。

【図2】 本発明の誘電体素子の製造方法の第2実施例を説明する製造工程断面図である。

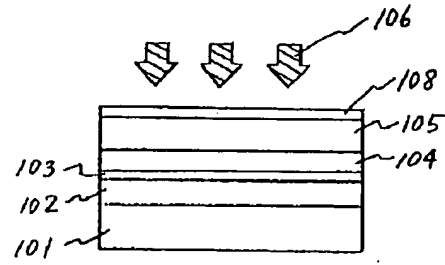
【符号の説明】

- 101 シリコン基板
- 102 SiO_2
- 103 Ti膜
- 104 Pt下部電極
- 105 非晶質の誘電体膜
- 106 エキシマレーザ
- 107 多結晶PZT
- 108 SiO_2

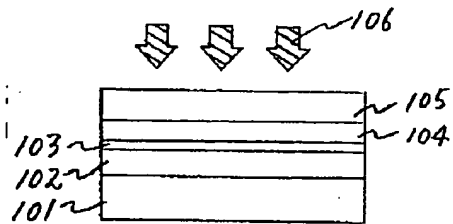
【図 1】



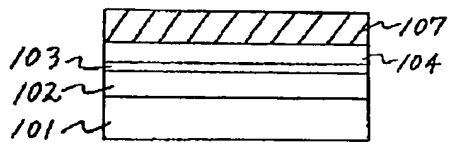
【図 2】



(b)



(c)



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

29/788

29/792

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

8728-4M

H01L 27/10

325 J

8728-4M

441

29/78

371